

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-072759

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C08F220/18
C08F299/02
C08L 33/00

(21)Application number : 03-279010

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 30.07.1991

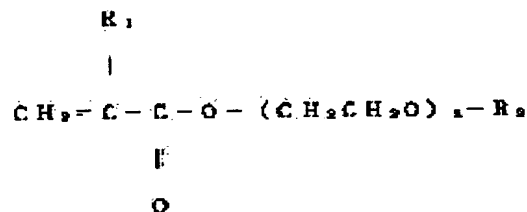
(72)Inventor : UEYASU JUNKO
KADOI TOSHIO

(54) BINDER FOR MOLDING CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve molderability, dispersion stability, flexibility, strength or the like by incorporating (metha)acrylic ester, a prescribed monomer and a copolymer of a monomer copolymerizable with the monomer or the like.

CONSTITUTION: A mixture is obtained by mixing (A) 50.0-99.0wt.% 1-8C (metha) acrylic alkyl ester such as methyl (metha)acrylic ester or 1-4C (metha)acrylic ester of (metha) acrylic alkoxyalkyl ester such as methoxy methyl (metha)acrylic ester, (B) 1.0-50.0wt.% monomer such as methoxy polyethylene glycol (metha) acrylic ester of 3-23 (n) expressed by the formula (in the formula, R1 is hydrogen or methyl group, R2 is hydrogen or 1-4C alkyl or phenyl group and (n) is $\square 2$), (C) 0-30.0wt.% copolymer (salt) of the monomer copolymerizable with the monomer. Next, the mixture is heated and polymerized to produce the binder for molding a nonaqueous ceramic.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

23.02.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72759

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	1 0 8	8924-4 G		
C 0 8 F 220/18	MMC	7242-4 J		
299/02	MRS	7442-4 J		
C 0 8 L 33/00	LHU	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-279010

(22)出願日 平成3年(1991)7月30日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 上保 淳子

東京都世田谷区赤堤2-43-10

(72)発明者 角井 寿雄

千葉県千葉市横戸台8-13

(54)【発明の名称】 セラミックス成形用バインダー

(57)【要約】

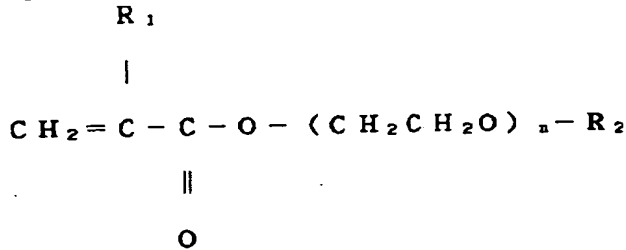
【構成】 (A) (メタ) アクリル酸エステル、(B) ポリオキシエチレン鎖を有する(メタ) アクリル酸エステル、及び(C) これらと共重合可能なモノマー(カルボン酸基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミノ基含有モノマー等)の共重合体からなる非水系セラミックス成形用バインダー。

【効果】 非水系で使用すると、すぐれた成形性と分散機能を有し、高強度、高密度、高均質の成形体を得られる。

【特許請求の範囲】

- (A) (メタ) アクリル酸エステル
(B) 下記の一般式で示されるモノマー

【化1】



(C) 上記モノマーと共重合可能なモノマー

の共重合体又はその塩を含有することを特徴とする非水系セラミックス成形用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水系のセラミックス成形用バインダーに関するものであり、特に優れたバインダー機能に加え、疎水性粉体に対して成形性、分散安定性、柔軟性、強度などの生シート性能の良好な成形体を形成することのできるセラミックス成形用バインダーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミナ基板の如きテープ状のセラミックス焼結体を製造するに際しては、一般に、バインダーを溶媒に溶解し、これにセラミックス微粉末を混合し、ボールミル等で長時間混練、分散し、脱泡後、ドクターブレード等を用いて、いったん生シート（グリーンシート）を得た後、焼成する方法が行われている。

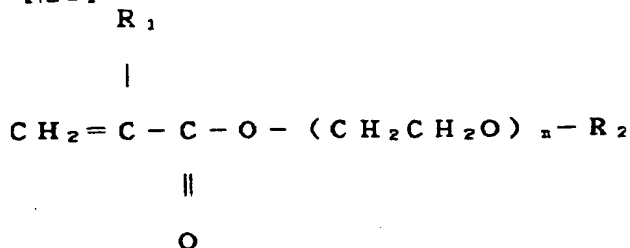
【0003】溶剤系のバインダーとしては、既にポリビニルブチラールやポリ（メタ）アクリル酸エステル等が用いられているが、原料セラミックス粉との相溶性や分散性が不良であり、また、成形した生シートの強度も弱いという問題点があった。

【0004】そこで、上記バインダーの欠点を解決する

- (A) (メタ) アクリル酸エステル
(B) 下記の一般式で示されるモノマー

【0008】

【化1】



(C) 上記モノマーと共重合可能なモノマー

の共重合体又はその塩を含有することを特徴とする非水系セラミックス成形用バインダーを提供する。

【請求項1】

50.0～99.0重量%

1.0～50.0重量%

(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は水素又は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 n は2以上である。)

0～30.0重量%

ために、種々のバインダーが提案されている。例えば、生密度を向上するために、不飽和カルボン酸（塩）をアクリル樹脂に共重合したもの（特開昭59-182265号公報）、分散性改良アクリル樹脂として、カルボン酸、アミンを共重合したもの（特開昭60-5063号公報）等がある。しかしながら、これらのバインダーでは上記問題を未だ十分に解決できなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、バインダー自体に分散力があることから、従来のバインダーに比べて粉体との親和性が良好で、分散安定性が良く、しかも可塑剤などを配合しなくても柔軟性があるシートが得られ、また、高強度、高密度、高均質の成形体が得られるバインダーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定比率の（メタ）アクリル酸エステルおよびポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするモノマーを共重合させて得たコポリマーを用いると、優れた分散安定性とシート性能を有する成形体が得られ、上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明は、

50.0～99.0重量%

1.0～50.0重量%

【0009】（式中、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は水素又は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 n は2以上である。）

0～30.0重量%

【0010】本発明で用いる成分（A）のモノマーは、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルの1種又

は2種以上の混合物である。好ましくは、炭素数1～8個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、炭素数1～4個のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルである。

【0011】炭素数1～8個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリル酸エステル、エチル(メタ)アクリル酸エステル、イソプロピル(メタ)アクリル酸エステル、*n*-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、イソブチル(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリル酸エステル、2-エチルヘキシル(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのうち、メチル(メタ)アクリル酸エステル、エチル(メタ)アクリル酸エステル、*n*-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0012】炭素数1～4個のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシメチル(メタ)アクリル酸エステル、メトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、*n*-ブトキシメチル(メタ)アクリル酸エステル、*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、エトキシメチル(メタ)アクリル酸エステル、エトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、エトキシブチル(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。ここで、アルコキシ基としては炭素数1～4のものが使用される。これらのうち、メトキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、エトキシエチル(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【0013】本発明で用いる成分(B)のモノマーとしては、上記一般式で表わされるモノマーの1種又は2種以上の混合物である。一般式中、*n*は2～40が好ましく、さらに好ましくは4～25である。成分(B)のモノマーの具体例としては、フェノキシポリエチレングリコール(*n*=2又は6)モノ(メタ)アクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコール(*n*=2、3、4、9又は23)(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコール(*n*=2、3、4、9又は23)(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。好ましくは、*n*が3～23のメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステルである。

【0014】本発明で用いる成分(C)のモノマーとしては、カルボキシル基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミノ基含有モノマー等の1種又は2種以上が使用できる。好ましくは、カルボキシル基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、アミノ基含有モノマーであり、さらに好ましくはカルボキシル基含有モノマーである。

【0015】カルボキシル基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、モノイソプロピルマレエート等のマレイン酸半エステル、イタ

コン酸半エステル等の、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するモノマー等が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸が好ましい。

【0016】スルホン酸基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸等が挙げられる。これらのうち、ビニルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。

【0017】ヒドロキシル基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリル酸エステル等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0018】アミノ基含有モノマーとしては、アミノエチル(メタ)アクリレート、*N*-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、アリルアミン等が挙げられ、これらの硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等や4級塩を用いることができる。

【0019】本発明で用いる成分(A)の量は、50.0～99.0重量%(以下、%と略称する)、好ましくは50.0～90.0%、さらに好ましくは50.0～88.0%である。すなわち、99%を越えると粉体との親和性が悪く分散不良となり均質な成形体が得られない。また、50%未満では成形体の強度が十分でなくなる。

【0020】成分(B)の量は、1.0～50.0%、好ましくは5.5～50.0%、さらに好ましくは10.0～45.0%である。50%を越えると、成形体の強度が低下したり、成形体に吸湿性が増し、湿度の影響を受けやすくなる。また、1.0%未満では、粉体の分散性が低下し、均質な成形体が得られない。

【0021】成分(C)の量は、0～30.0%、好ましくは0.5～10.0%、さらに好ましくは0.5～4.5%である。30%を越えると、非水溶媒に不溶性となり、均質な成形体が得られなくなったり、成形体に吸湿性が増し、湿度の影響を受けやすくなる。

【0022】本発明では上記成分(A)～(C)のコポリマー自体又は、その塩、例えばアンモニウム塩、アルカノールアミン塩等の有機アミン塩を用いることができる。

【0023】本発明では、上記成分(A)～(C)のモノマーの合計が100%となるようにして用いるのがよ

いが、さらに第4のモノマーを加えることができる。このような第4のモノマー（成分（D）という）としては、上記成分（A）（B）（C）と共重合可能な（メタ）アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。これらは、0～50%、好ましくは0～30%の量で用いることができる。

【0024】なお、本発明の上記モノマー成分を共重合させたポリマーとしては、ランダムタイプ、ブロックタイプ等のいずれでもよい。

【0025】本発明のコポリマーの分子量は、重量平均分子量（Mw）が5万～100万、好ましくは5万～70万、さらに好ましくは10万～50万である。これらは、ゲルパーミエションクロマトグラフィーにより、標準物質を用いて容易に測定可能である。Mwが5万未満ではバインダーとしての十分な成形性、強度は発揮されず、分散機能のみを有するものとなる。また、Mwが100万を越えるとバインダー機能有するものの上記組成範囲内であってもそれ自体の分散力がなくなってしまう。

【0026】本発明のバインダー、又は所望により添加した可塑剤を含有するバインダーのガラス転移温度（T_g）は-30～0℃である。0℃以上では、バインダー機能が低下し、-30℃以下ではセラミックス成形体の表面が粘り、取扱いにくくなりその強度の低下するので、上記範囲のガラス転移点を有するように調製するのが一層好ましい。

【0027】従って、上記条件を満足する限り、本発明のバインダーは、何ら制限されることなく公知の重合方法により、好ましくは溶液重合によることができる。また、溶媒を含有したポリマーでも、溶媒を除去した後、所望の溶媒に溶解したポリマー溶液のどちらを使用してよい。

【0028】本発明により得られるセラミックス成形用バインダーを用いてセラミックス成形体を製造する場合には、セラミックス微粉体100%に対してバインダーを固形分として0.3～25.0%、好ましくは0.5～20.0%用いるのがよい。対象となるセラミックス微粉体としては、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、PLZT、フェライト-マンガン等の酸化物系あるいは複合酸化物系セラミックス微粉体、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、サイアロン等の非酸化物系セラミックス微粉体などが挙げられる。また、必要に応じて可塑剤（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、分散剤（例えば、グリセリントリオレート、ベンゼンスルホン酸、レシチン）等のバインダー以外の成形助剤を併用してもよい。

【0029】

【発明の効果】本発明のセラミックス成形用バインダーは、優れた分散安定性に加えて、シート性能も良好であるという利点がある。従って、

（i）テープ成形において、分散剤を必要とせずバインダー単品で良好な分散性、成形性を示し、成形助剤の添加量を減らすことができる。

（ii）成形体である生シートの柔軟性、強度が良好である。

【0030】また、本発明のバインダーは、テープ成形以外にも、鑄込成形、加圧成形でも利用できる。

【0031】本発明のバインダーは、一般式で示す成分（B）のマクロモノマーをグラフトしたポリマーであり、該ポリマーが粉体に吸着した際に、このグラフト鎖の部分が立体障害となって分散力を高める。さらに、このマクロモノマーのガラス転移点が低いために、共重合することによりバインダー自身のガラス転移点が低下し、可塑効果が付与され、成形性、柔軟性が向上する。

【0032】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に示した「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

【0033】参考例1

かきまぜ機、温度計、還流コンデンサ、滴下ロート及びガス導入管を付けた3リットルのフラスコにメタノール850gを仕込み、窒素ガス気流下に70℃に昇温した。次いで、メトキシポリエチレングリコール（n=9）メタクリレート20g、アクリル酸5.0g、アクリル酸ブチル/アクリル酸メチル混合物75gからなるモノマー溶液と、アゾビス（ジメチルバレロニトリル）（和光純薬、V-65）2.75gをメタノール150gに溶解した溶液を添加した後、75℃に昇温して1時間保温し、重合を完結させた。得られたコポリマーのMwは約20万であった。

【0034】参考例2

モノマーとして、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの代わりにアクリル酸メチルを用いた以外は、参考例1と同様にして共重合体を得た。得られたコポリマーのMwは約25万であった。

【0035】実施例1

窒化アルミ（徳山曹達）100部とメタノール60部及び参考例1で得られたセラミックス成形用バインダー12部を加え、ボールミルで分散混合した。得られたスラリーの溶剤量を調整し、1～5万c.p.をシリコンコーティングポリエステルフィルム上にドクターブレード1.2mmでシート状に成形した。これを、45℃2hr、80℃1hrで乾燥し、その際の生シートの成形性、生シートの表面状態（分散性）及び柔軟性を評価した。

【0036】なお、各種性能は次のようにして評価した。評価結果を表-1に示した。

【0037】（成形性）

：シリコンコーティングポリエステルフィルムから容易に剥離し、ヒビ割れのないシートが得られた。

△：若干ヒビ割れのあるシートが得られた。

×：ヒビ割れてシート状にならなかった。

【0038】（柔軟性）

：生シートをφ10mmの丸棒に巻くことができた。

△：生シートをφ10mmの丸棒に巻くことができるが、一部ヒビ割れた。

×：生シートをφ10mmの丸棒に巻くことができなかった。

【0039】（表面状態）

：生シートの表面がスベスベで凝集物がない。

△：生シートの表面の所々に凝集物がある。

×：生シートの表面がザラザラな凝集物の成形体である。

【0040】実施例2

窒化珪素（昭和電工）100部とトルエン60部及び参考例1で得られたセラミックス成形用バインダー16部を加え、ボールミルにより分散混合した。得られたスラ

リーを実施例1と同様の操作により生シートを得た。この生シートについて実施例1と同様に評価し、その結果を表-1に示した。

【0041】比較例1

窒化アルミ（徳山曹達）100部とメタノール60部及び参考例2で得られたセラミックス成形用バインダー12部を加えボールミルにより分散混合した。得られたスラリーを実施例1と同様の操作により生シートを得た。この生シートについて実施例1と同様に評価し、その結果を表-1に示した。

【0042】比較例2

窒化珪素（昭和電工）100部とトルエン60部及び参考例2で得られたセラミックス成形用バインダー16部を加えボールミルにより分散混合した。得られたスラリーを実施例1と同様の操作により生シートを得た。この生シートについて実施例1と同様に評価し、その結果を表-1に示した。

【0043】

【表1】

表-1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
粉 体	窒化アルミ	窒化珪素	窒化アルミ	窒化珪素
溶 媒	メタノール	トルエン	メタノール	トルエン
スラリー最終 溶媒量	45%	40%	55%	58%
成 形 性	○	○	△	△
柔 軟 性	○	○	△	△
表面状態	○	○	△	△